

Corrs to US 2004/0092666

A12

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 21 日 (21.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/14423 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 23/08, 53/02, C08K 5/14, C08J 9/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06781
- (22) 国際出願日: 2001 年 8 月 7 日 (07.08.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-245642 2000 年 8 月 14 日 (14.08.2000) JP
特願2001-73897 2001 年 3 月 15 日 (15.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒710-8622 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 辻 良子 (TSUJI, Yoshiko); 〒101-0047 東京都千代田区内神田1丁目12番12号 美土代ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北野 一 (KITANO, Hajime) [JP/JP]. 和田 功一 (WADA, Koichi) [JP/JP]. 宇野 将成 (UNO, Masanari) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社 クラレ 内 Ibaraki (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 02/14423 A1

(54) Title: POLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 重合体組成物

(57) Abstract: A polymer composition obtained by dynamically crosslinking a crosslinkable polymer composition which comprises (a) a block copolymer comprising two or more vinylaromatic polymer blocks and one or more (hydrogenated) conjugated diene polymer blocks, (b) an olefin copolymer obtained from ethylene and a C_{4-12} α -olefin and having a density of 0.88 to 0.92 g/cm³, (c) a softener, and (d) an organic peroxide in respective amounts satisfying the following relationships (1) to (3): (1) $0.66 \leq W_b / W_a \leq 4$; (2) $0 \leq W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.25$; (3) $0.001 \leq W_d / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.01$ (wherein W_a , W_b , W_c , and W_d represent the contents (by weight) of the ingredients (a), (b), (c), and (d), respectively, in the polymer composition before dynamic crosslinking).

[続葉有]



(57) 要約:

ビニル芳香族重合体ブロック2個以上と（水添）共役ジエン重合体ブロック1個以上を有するブロック共重合体（a）、エチレンとC₄~₁₂のα-オレフィンとからなる密度0.88~0.92 g/cm³のオレフィン系共重合体（b）、軟化剤（c）並びに有機過酸化物（d）を、下記の数式①~③の量で含有する架橋性重合体組成物を動的架橋した重合体組成物。

$$0.66 \leq Wb / Wa \leq 4 \quad \text{①}$$

$$0 \leq Wc / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.25 \quad \text{②}$$

$$0.001 \leq Wd / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.01 \quad \text{③}$$

[式中、Wa、Wb、Wc及びWdは、動的架橋前の重合体組成物中での前記（a）、（b）、（c）及び（d）の各成分の含有量（質量）を示す。]

明 細 書

重合体組成物

技術分野

本発明は、熱可塑性エラストマーよりなる重合体組成物および該重合
5 体組成物を用いてなる履物底に関する。本発明の重合体組成物は、成形
加工性、耐摩耗性、耐傷つき性、耐加水分解性、柔軟性、ゴム弾性、グ
リップ性、衝撃緩衝性、耐油性、軽量性、力学的強度などの諸特性に優
れており、それらの特性を活かして広範な用途に有効に使用することが
10 できる。特に、本発明の重合体組成物は、その優れた耐摩耗性、耐傷つ
き性、耐加水分解性、グリップ性、衝撃緩衝性、耐油性などの特性によ
り、靴底などの履物底として極めて有効に用いることができる。

背景技術

熱可塑性エラストマーは、常温でゴム弾性を有し且つ加熱により可塑
15 化、溶融し、成形加工が容易であり、しかもリサイクルが可能であるこ
とから、近年、自動車部品、家電製品、玩具、スポーツ用品、日用品な
どの幅広い分野で用いられるようになっている。

熱可塑性エラストマーのなかでも、スチレンーブタジエーンスチレン
ブロック共重合体（SBS）、スチレンーイソプレンースチレンブロッ
20 ク共重合体（SIS）、それらの水添物などのようなスチレン系熱可塑
性エラストマーが安価で柔軟性に優れる点から広く用いられており、ま
た熱可塑性ポリウレタンエラストマー（TPU）も耐摩耗性を有し力学的
強度に優れる点から汎用されている。

スチレン系熱可塑性エラストマーについては、物性の改良を目的とし

て種々の提案がなされており、例えば、スチレン系熱可塑性エラストマー、エチレン・ α -オレフィン共重合体および炭化水素油を含有する熱可塑性エラストマー組成物が知られている（特開平 8-231817 号公報、特開平 9-316287 号公報、特開平 10-53688 号公報、
5 特開平 11-21415 号公報など）。しかしながら、これらの公報に記載されている熱可塑性エラストマー組成物は成形加工性に優れ、また該熱可塑性エラストマー組成物から得られる成形品は柔軟性、ゴム弾性および力学的強度に優れ、場合によっては更に透明性にも優れているが、耐傷つき性、耐摩耗性が十分ではなく、また組成物によっては耐油性にも劣っている。そのため、これらの熱可塑性エラストマー組成物は、高
10 い耐傷つき性、耐摩耗性、耐油性などが要求される用途、特に履物底には必ずしも好適であるとは言えず、その改良が求められている。

また、スチレン系熱可塑性エラストマー、2 種類のエチレン・ α -オレフィン共重合体およびポリプロピレン樹脂組成物からなる主としてス
15 ラッシュ成形用の熱可塑性エラストマー組成物が知られている（特開平 10-279738 号公報）。しかしながら、この熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性およびゴム弾性が不足しているため、エラストマー特性（弾性）が強く求められる用途に必ずしも適していない。

さらに、スチレン系熱可塑性エラストマー、ゴム用軟化剤、シングル
20 サイト触媒にて重合されたポリエチレンまたはエチレン共重合体、およびプロピレン系重合体を含む熱可塑性エラストマー組成物に有機パーオキサイドを添加して溶融混練した重合体組成物が知られている（特開平 10-251480 号公報、特開 2000-17141 号公報）。しかしながら、これらの公報に記載されている重合体組成物も、やはり柔軟
25 性およびゴム弾性が不足しており、エラストマー特性（弾性）が強く求められる用途には十分には適していない。しかも、得られる成形体表面

にヌメリ感があること、力学強度不足の点で改善の余地がある。

また、熱可塑性エラストマーからなる靴底については、今日まで靴底に適した物性を得ることを目的として、種々の提案がなされている。例えば、耐候性、耐熱性、耐油性の向上を主たる目的として、特定のスチレン系熱可塑性エラストマーに、ゴム用軟化剤、特定のポリプロピレン系重合体および場合によりポリエチレンを配合した組成物を有機過酸化物で架橋した靴底用熱可塑性樹脂組成物が知られている（特開2000-139503号公報）。さらに、エポキシ化ジエン系ブロック共重合体とポリウレタン系エラストマーを配合してなる靴底などとして用いられる熱可塑性エラストマー組成物が知られている（特開2000-186197号公報）。また、イソブチレン系重合体ブロックと芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとのブロック共重合体からなる靴底が知られている（特開2000-290331号公報）。

しかしながら、これら公知の靴底用組成物または靴底は、靴底などの履物底に求められている必須の性能、特に良好な耐摩耗性、耐加水分解性、グリップ性、衝撃緩衝性、耐油性、力学的強度、柔軟性および軽量性を兼ね備えているとは言えず、未だ靴底用組成物として十分に満足のゆくものではない。

本発明の目的は、良好な成形加工性、耐摩耗性、耐傷つき性、耐加水分解性、柔軟性、ゴム弾性、グリップ性、衝撃緩衝性、耐油性、軽量性を兼ね備えていて、各種用途に有効に使用することのできる熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。

更に、本発明の目的は、履物底に求められている必須の諸特性、すなわち、良好な耐摩耗性、耐傷つき性、耐加水分解性、グリップ性、衝撃緩衝性、耐油性、力学的強度、柔軟性および軽量性を兼ね備える履物底用の熱可塑性エラストマー組成物並びに履物底を提供することである。

発明の開示

上記の目的を達成すべく本発明者らは検討を重ねてきた。その結果、
本出願人の出願に係る前記した特開平9-316287号公報および特
開平10-53688号公報に記載されている熱可塑性重合体組成物に
5 おいて、オレフィン系共重合体として特定の密度のものを使用すると共
に、スチレン系熱可塑性エラストマーとオレフィン系共重合体の配合割
合を特定の範囲にし、更に該重合体組成物に有機過酸化物を所定の量で
添加して動的架橋を行うと、オレフィン系共重合体が連続相（マトリッ
クス）を形成し、その中にスチレン系熱可塑性エラストマーが微粒子状
10 で分散した特定の海島形態の相構造（モルフォロジー）を有する重合体
組成物が得られることを見出した。

そして、前記した特定の相構造を有する重合体組成物およびそれから
なる成形品の物性について更に検討した結果、該重合体組成物およびそ
れからなる成形品は、成形加工性、耐摩耗性、耐傷つき性、耐加水分解
15 性、柔軟性、ゴム弾性、グリップ性、衝撃緩衝性、耐油性、軽量性など
の諸特性に優れ、しかもそれらの諸特性をバランス良く兼ね備えている
こと、それによって、履物底をはじめとして種々の用途に有効に用い得
ることを見出して本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

20 (1) ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックAを2個以上およ
び共役ジエンからなる水添又は非水添の重合体ブロックBを1個以上有
するブロック共重合体(a)、エチレンと炭素数4~12の α -オレフィ
ンとを共重合してなる密度 $0.88 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ のオレフィン系
共重合体(b)、軟化剤(c)、並びに有機過酸化物(d)を、下記の
25 数式①~③を満足する量で含有する架橋性の重合体組成物を動的架橋し
てなることを特徴とする重合体組成物である。

$$0.66 \leq Wb / Wa \leq 4 \quad (1)$$

$$0 \leq Wc / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.25 \quad (2)$$

$$0.001 \leq Wd / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.01 \quad (3)$$

5 [式中、 W_a 、 W_b 、 W_c および W_d は、動的架橋する前の重合体組成物に含まれるブロック共重合体(a)、オレフィン系共重合体(b)、軟化剤(c)および有機過酸化物(d)の各成分の含有量(質量)を示す。]

そして、本発明は、

10 (2) オレフィン系共重合体(b)からなるマトリックス相中に、ブロック共重合体(a)の粒子が分散した海島型の相構造を有する前記(1)の重合体組成物；

(3) さらに、ゴム補強剤(e)を下記の数式④を満足する量で含有する前記した(1)または(2)の重合体組成物；

$$We / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.3 \quad (4)$$

15 [式中、 W_a 、 W_b 、 W_c および W_e は、動的架橋する前の重合体組成物に含まれるブロック共重合体(a)、オレフィン系共重合体(b)、軟化剤(c)およびゴム補強剤(e)の各成分の含有量(質量)を示す。]；

(4) さらに、発泡剤(f)を含有する前記(1)～(3)のいずれかの重合体組成物；

20 (5) さらに、滑剤(g)を下記の数式⑤を満足する量で含有する前記(1)～(4)のいずれかの重合体組成物；

$$Wg / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.3 \quad (5)$$

25 [式中、 W_a 、 W_b 、 W_c および W_g は、動的架橋する前の重合体組成物に含まれるブロック共重合体(a)、オレフィン系共重合体(b)、軟化剤(c)および滑剤(g)の各成分の含有量(質量)を示す。]；

(6) 履物底用である前記(1)～(4)のいずれかの重合体組成物；

を具体的な態様として包含する。

そして、本発明は、

(7) 前記(1)～(4)および(6)のいずれかの重合体組成物を用いてなる履物底である。

5

発明を実施するための最良の形態

本発明の重合体組成物で用いるブロック共重合体(a)において、重合体ブロックAを構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどを挙げることができ、重合体ブロックAはこれらのビニル芳香族化合物の1種または2種以上から形成されていることができる。そのうちでも、重合体ブロックAは、スチレン、p-メチルスチレンおよび/または α -メチルスチレンから形成されていることが好ましい。

10

15

重合体ブロックAは、本発明の目的および効果の妨げにならない限りは、場合により、ビニル芳香族化合物以外の不飽和単量体(例えば1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、イソブレン、メチルビニルエーテル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルなど)に由来する構造単位の1種または2種以上を少量(好ましくは重合体ブロックAの10質量%以下)有していてもよい。

20

また、ブロック共重合体(a)における重合体ブロックBを構成する共役ジエンとしては、ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどを挙げることができ、重合体ブロックBはこれらの共役ジエンの1種または2種以上から形成されていることができる。そのうちでも、重合体ブ

25

ロック B は、ブタジエンおよびイソプレンのいずれか一方で形成されているか、または両方から形成されていることが好ましい。

5 重合体ブロック B における共役ジエンのマイクロ構造は特に制限されない。例えば、ブタジエンの場合は 1, 2-結合および/または 1, 4-結合、イソプレンの場合は 1, 2-結合、3, 4-結合および/または 1, 4-結合を採ることができ、それらのいずれのマイクロ構造であってもよい。そのうちでも、重合体ブロック B がブタジエンから形成されている場合は、1, 2-結合の割合が 20~70 モル%および 1, 4-結合の割合が 30~80 モル%であることが好ましい。また、重合体ブロック B がイソプレンから形成されているか、またはイソプレンとブタジエンから形成されている場合は、3, 4-結合および 1, 2-結合の合計が 5~70 モル%であることが好ましい。

10 15 また、重合体ブロック B が 2 種以上の共役ジエン（例えばブタジエンとイソプレン）から形成されている場合は、それらの結合形態は、完全交互、ランダム、テーパー、一部ブロック状、またはそれらの 2 種以上の組合わせからなることができる。

20 重合体ブロック B では、共役ジエンに基づく炭素-炭素二重結合の一部または全部が水添(水素添加)されていても、または水添されていなくてもよいが、耐熱性や耐候性の観点から、共役ジエンに基づく炭素-炭素二重結合の 70 モル%以上が水添されていることが好ましく、90 モル%以上が水添されていることがより好ましい。

25 なお、水添率は、重合体ブロック B 中の共役ジエンに基づく炭素-炭素二重結合の含有量を、水素添加の前後において、ヨウ素価測定、赤外分光光度計、核磁気共鳴などによって測定し、該測定値から求めることができる。

重合体ブロック B は、本発明の目的および効果の妨げにならない限り

は、場合により、共役ジエン以外の不飽和単量体（例えば1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、メチルビニルエーテル、スチレン、メタクリル酸メチルなど）に由来する構造単位の1種または2種以上を少量（好ましくは重合体ブロックBの10質量%以下）有していてもよい。

- 5 ブロック共重合体（a）は、2個以上の重合体ブロックAと1個以上の重合体ブロックBとが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの2つ以上が組合わさった結合形式のいずれでもよい。それらのうちでも、重合体ブロックAと重合体ブロックBの結合形式は直鎖状であることが好ましく、例としては、
- 10 重合体ブロックAをAで、また重合体ブロックBをBで表したときに、A-B-Aのトリブロック共重合体、A-B-A-Bのテトラブロック共重合体、A-B-A-B-Aのペンタブロック共重合体などを挙げる
ことができる。それらのうちでも、トリブロック共重合体（A-B-A）が、ブロック共重合体の製造の容易性、柔軟性などの点から好ましく用
15 いられる。なお、重合体ブロックBの水添率が異なる2種以上のブロック共重合体を併用してブロック共重合体（a）として用いても差しつかえない。

- ブロック共重合体（a）におけるビニル芳香族化合物に由来する構造単位の含有量は、重合体組成物およびそれからなる成形品のゴム弾性、
- 20 柔軟性、グリップ性、衝撃緩衝性などの観点から、5～45質量%の範囲内であることが好ましい。ブロック共重合体（a）におけるビニル芳香族化合物に由来する構造単位の含有量は、¹H-NMRスペクトルなどにより求めることができる。

- ブロック共重合体（a）は、その数平均分子量が5万～30万の範囲
- 25 内であることが、重合体組成物の成形加工性、重合体組成物及びそれからなる成形品のゴム弾性、力学的強度などの点から好ましい。また、得

られる成形品表面が平滑となり、光沢を有するものとなるという観点から、数平均分子量が5万～20万の範囲内であることがより好ましい。

なお、本明細書でいう数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によって求めたポリスチレン換算の分子量である。

5

ブロック共重合体（a）は、本発明の主旨を損なわない限り、場合により、分子鎖中および／または分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基の1種または2種以上を有していてもよい。なお、ブロック共重合体（a）として、官能基を

10 有していないブロック共重合体（a）と官能基を有しているブロック共重合体（a）を混合して使用しても差しつかえない。

10

ブロック共重合体（a）の製法は特に制限されず、従来既知の方法で製造することができる。例えば、アニオン重合やカチオン重合などのイオン重合法、ラジカル重合法などのいずれで製造してもよい。アニオン

15 重合法による場合は、例えばアルキルリチウム化合物などを重合開始剤として、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの重合反応に不活性な有機溶媒中で、ビニル芳香族化合物、共役ジエンを逐次重合させてブロック共重合体を製造する。得られたブロック共重合体は、必要に応じて（好ましくは）、既知の方法に従って不活性有機溶媒中で水添触媒の存在に

20 水添する。

20

本発明の重合体組成物で用いるオレフィン系共重合体（b）は、エチレンと炭素数4～12の α -オレフィンとを共重合してなる密度0.88～0.92 g/cm³のオレフィン系共重合体である。

オレフィン系共重合体（b）を構成する炭素数4～12の α -オレフィン

25 ンとしては、例えば、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキ

25

セン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどを挙げることができる。オレフィン系共重合体 (b) は、これらの α -オレフィンの1種または2種以上に由来する構造単位を有していることができる。

5 本発明では、オレフィン系共重合体 (b) の密度が $0.88 \sim 0.92$ g/cm^3 の範囲内にあることが、重合体組成物およびそれから得られる成形品の耐傷つき性、耐摩耗性、柔軟性、ゴム弾性、衝撃緩衝性、耐油性を適切な範囲にするために必要である。オレフィン系共重合体 (b) の密度が 0.88 g/cm^3 未満であると、重合体組成物およびそれからなる成形品の耐傷つき性、耐摩耗性、力学的強度、耐油性が不十分となる。
10 一方、オレフィン系共重合体 (b) の密度が 0.92 g/cm^3 を超えると、重合体組成物およびそれからなる成形品の柔軟性、ゴム弾性、衝撃緩衝性が低下する。

オレフィン系共重合体 (b) としては、公知のものを用いることができ、例えば、デュポン・ダウ・エラストマー L. L. C. 製の「エンゲージ (ENGAGE)」(商品名) シリーズ、エクソン・ケミカル(株) 製の「イグザクト (EXACT)」(商品名) シリーズ、住友化学工業(株) 製の「エスプレン (ESPREN) SPO」(商品名) の N-シリーズなどのうちから、密度が $0.88 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ の範囲内のものを選んで使用することができる。
15

20 本発明の重合体組成物は、耐傷つき性および耐摩耗性を損なわない範囲で、その成形加工性を向上させ、さらに柔軟性 (硬度) やゴム弾性などを適度な範囲とすることを目的として、必要に応じて軟化剤 (c) を含有することができる。

25 軟化剤 (c) としては、公知のものを使用することができ、例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系、流動パラフィンなどの炭化水素系油；落花生油、ロジンなどの植物油；リン酸エステル；塩素化パラフィ

ン、低分子量ポリエチレングリコール、低分子量ポリエチレン、液状ポリブテン、液状ポリイソブレンまたはその水添物、液状ポリブタジエンまたはその水添物などの低分子重合体などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。そのうちでも、本発明では、軟化剤(c)として、パラフィン系炭化水素油が好適に使用される。

そして、本発明の重合体組成物は、上記したブロック共重合体(a)およびオレフィン系共重合体(b)と共に、或いはブロック共重合体(a)、オレフィン系共重合体(b)および軟化剤(c)と共に、有機過酸化物(d)を更に配合してなる架橋性の重合体組成物(以下「架橋前重合体組成物」ということがある)を、動的架橋することによって得られる。

本発明で用いる有機過酸化物(d)としては、ブロック共重合体(a)および/またはオレフィン系共重合体(b)を動的条件下に架橋し得る有機過酸化物であればいずれでもよく、例えば、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシノー-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゾハイドロパーオキサイド、1, 3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、過酸化ベンゾイルなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

ここで、本明細書における「動的架橋」とは、有機過酸化物を含有する架橋性の重合体組成物を軟化状態または熔融状態で剪断力を加えながら(例えば混練、混合、攪拌、分散などを行いながら)架橋することを意味する。

動的架橋を行う際の温度は、重合体組成物を構成するブロック共重合体(a)、オレフィン系共重合体(b)、有機過酸化物(d)の種類や配合量

などによって調整し得るが、組成物の均一化の点から、一般に150～280℃の温度が好ましく採用され、180～240℃の温度がより好ましく採用される。

さらに、本発明の重合体組成物では、オレフィン系共重合体(b)の含有量とブロック共重合体(a)の含有量の比(質量比)が下記の数式①を満足し、ブロック共重合体(a)、オレフィン系共重合体(b)および軟化剤(c)の合計含有量に対する軟化剤(c)の含有量の比(質量比)が下記の数式②を満足し、且つ有機過酸化物(d)の使用量が下記の数式③を満足することが必要である。

$$0.66 \leq W_b / W_a \leq 4 \quad \text{①}$$

$$0 \leq W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.25 \quad \text{②}$$

$$0.001 \leq W_d / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.01 \quad \text{③}$$

[式中、 W_a 、 W_b 、 W_c および W_d は、架橋前重合体組成物に含まれるブロック共重合体(a)、オレフィン系共重合体(b)、軟化剤(c)および有機過酸化物(d)の各成分の質量を示す。]

W_b / W_a の値、すなわち架橋前重合体組成物におけるブロック共重合体(a)に対するオレフィン系共重合体(b)の含有量の比(質量比)が、0.66未満であると重合体組成物およびそれからなる成形品の耐傷つき性、耐摩耗性、耐油性、力学的強度などが不十分になり、一方4.0を超えると重合体組成物およびそれからなる成形品のゴム弾性、柔軟性、グリップ性、衝撃緩衝性などが不良になる。

また、ブロック共重合体(a)、オレフィン系共重合体(b)および軟化剤(c)の合計含有量に対する軟化剤(c)の含有量の比(質量比)、すなわち $W_c / (W_a + W_b + W_c)$ の値が0.25を超えると、重合体組成物およびそれからなる成形品の耐傷つき性、耐摩耗性、力学的強度などが損なわれる。これらの観点より、 $W_c / (W_a + W_b + W_c)$

の値が0.2以下であるのがより好ましい。

5 ブロック共重合体(a)、オレフィン系共重合体(b)および軟化剤(c)の合計含有量に対する有機過酸化物(d)の使用量(架橋前重合体組成物における含有量)の比(質量比)、すなわち $W_d / (W_a + W_b + W_c)$ の値が0.001未満であると、重合体組成物およびそれからなる成形品の耐傷つき性、耐摩耗性、耐油性などが不十分になり、一方0.01を超えると重合体組成物およびそれからなる成形品のゴム弾性、柔軟性、グリップ性、衝撃緩衝性、力学強度、成形性などが損なわれる。

10 動的架橋を行うに際し、有機過酸化物(d)と共に必要に応じて架橋助剤を使用してもよい。架橋助剤としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレートなどのアクリル系モノマー、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、液状ポリブタジエンなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

15 架橋助剤を使用する場合、その使用量に特に制限はないが、通常、有機過酸化物(d)の1モルに対して、0.1~5モルの範囲内であることが好ましく、0.5~3モルの範囲内であることがより好ましい。

20 有機過酸化物(d)により動的架橋してなる本発明の重合体組成物では、オレフィン系共重合体(b)が実質的にマトリックス相(連続相)を形成し、該マトリックス中にブロック共重合体(a)が実質的に微細な粒子の状態で分散した海島型の相構造を有している。そのような相構造を有する本発明の重合体組成物は、オレフィン系共重合体(b)から実質的になるマトリックス相を有することによって、高度な耐傷つき性および耐摩耗性を効果的に発揮する。そして、優れた柔軟性、ゴム弾性、グリップ性および衝撃緩衝性を併せ持つブロック共重合体(a)からなる微細な分散粒子相を有することにより、オレフィン系共重合体(b)単独の場合に比べて、柔軟性、ゴム弾性、グリップ性及び衝撃緩衝性が

25

格段に向上する。

- 本発明の重合体組成物が上記した海島型の相構造を有することは、例えば、走査型電子顕微鏡による観察で確認することができる。例えば、重合体組成物を用いて射出成形により厚さ 2 mm のシート状物をつくり、
- 5 それを液体窒素中に浸漬して十分に冷却した後、速やかに破断する。破断した試料をシクロヘキサン中に室温で 5 分間浸漬することによって、物理的な損傷を与えずに破断面をエッチングしてブロック共重合体 (a) を溶解除去し、それを乾燥した後、イオンスパッタリングを行う。そのように処理された破断面を走査型電子顕微鏡で観察すると、隣接し合った空孔（窪み）同士が繋がらずに分散している様子が確認される。それによって、オレフィン系共重合体 (b) からなる相が実質的にマトリックス相（連続相）を形成し、該マトリックス相中にブロック共重合体 (a) から実質的になる粒子が島状で分散している海島型の相構造をなしていることが確認できる。
- 10
- 15 本発明の重合体組成物において、ブロック共重合体 (a) から実質的になる分散粒子の粒子径は特に制限されないが、上記した方法、すなわち射出成形による厚さ 2 mm のシート状物の製造－液体窒素による冷却－破断－シクロヘキサンによるエッチング－イオンスパッタリング－破断面の走査型電子顕微鏡観察からなる上記した一連の工程にてその相構造を調べたときに、エッチングで形成された空孔約 1000 個の長径の
- 20 平均値 (L_s) が $10\ \mu\text{m}$ 以下になるような粒子径であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下になるような粒子径であることがより好ましい。なお、長径の平均値 (L_s) は式： $L_s = (\sum n \cdot L) / \sum n$ [式中、 L は個々の空孔の長径 (μm)、 n は空孔の個数を示す] から求められる。
- 25 本発明の重合体組成物は、必要に応じて、更にゴム補強剤 (e) を含有していてもよい。ゴム補強剤 (e) を含有する場合は、重合体組成物

から得られる成形品の表面の耐傷つき性、耐摩耗性および力学的強度が向上する。

5 ゴム補強剤（e）としては、公知のものを使用することができ、例えば、HAF、HAF-HS、SAF、ISAFなどのカーボンブラック；炭素繊維；ポパール系易フィブリル繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維などの有機繊維状物などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を使用することができる。そのうちでも、柔軟性および軽量性に優れる成形品を形成し得ることから、カーボンブラック、炭素繊維および／または有機繊維状物が好ましく用いられる。

10 本発明の重合体組成物にゴム補強剤（e）を含有させる場合は、ゴム補強剤（e）の含有量が下記の数式④を満足することが好ましい。

$$We / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.3 \quad \text{④}$$

〔式中、Wa、WbおよびWcは上記と同じであり、Weは架橋前重合体組成物に含まれるゴム補強剤（e）の質量を示す。〕

15 ブロック共重合体（a）、オレフィン系共重合体（b）および軟化剤（c）の合計含有量に対するゴム補強剤（e）の含有量の比（質量比）、すなわち $We / (Wa + Wb + Wc)$ の値が0.3を超えると、重合体組成物およびそれからなる成形品の柔軟性、ゴム弾性、衝撃緩衝性、成形性が損なわれ易い。特に、 $We / (Wa + Wb + Wc)$ の値が0.25
20 以下であることが好ましい。

 本発明の重合体組成物は、軽量化、低価格化の観点から、発泡剤（f）を含有していてもよい。発泡剤（f）としては従来公知の無機系発泡剤および／または有機系発泡剤のいずれもが使用でき、例えば、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウムなどの炭酸塩；クエン酸、蔞酸などの有機
25 酸；アゾジカルボン酸アミド、アゾジカルボン酸バリウム、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ジニトロソペンタメチレンテトラ

ミン、ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ化合物；トルエンスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド類などを挙げることができる。これらの発泡剤は1種または2種以上を用いることができる。

5 そのうちでも、アゾジカルボン酸アミドおよび／またはスルホニルヒドラジド類が好ましく用いられる。

発泡剤（f）と共に、公知の発泡助剤、例えば、尿素、尿素誘導体などを併用してもよい。

10 発泡剤（f）の分解温度が動的架橋時や組成物を得るための混練時の加熱温度よりも低い場合は、動的架橋および／または混練が終了した後に添加するのがよい。その際の添加時期は、動的架橋した重合体組成物を成形装置に供給する前であってもよいし、または成形装置に直接供給してもよい。また、発泡剤（f）の分解温度が動的架橋時および混練時の加熱温度よりも高い場合は、動的架橋および混練の前、その途中、動的架橋および混練後のいずれの段階で添加してもよい。発泡剤（f）の
15 添加は、マスターバッチ方式によって行ってもよい。

発泡剤（f）の使用量は、重合体組成物の用途などに応じて調節することができる。本発明の重合体組成物を特に靴底などの履物底に用いる場合は、発泡剤（f）の使用量（質量）（Wf）は、ブロック共重合体（a）、オレフィン系共重合体（b）および軟化剤（c）の合計質量に対して、0.1～10質量%である、すなわち $Wf / (Wa + Wb + Wc)$ の
20 値が0.001～0.1の範囲内であることが、物性および外観の観点から好ましい。

本発明の重合体組成物は、必要に応じて、更に滑剤（g）を含有してもよい。滑剤（g）を含有する場合は、重合体組成物から得られる成形品の表面の摩擦抵抗が減少して、耐傷つき性や耐摩耗性が向上する。
25

ただし、本発明の重合体組成物を履物底などのようなグリップ性が要

求される用途に用いる場合は、摩擦抵抗が減少するとグリップ性が低下して滑り易くなる傾向があるので滑剤（g）を含有しないことが好ましい。履物底などでは、グリップ性が低下すると、転倒の原因となることがある。

- 5 滑剤（g）としては、公知のものを使用することができ、例えば、シリコンオイル、微粉末状のシリコン系重合体（シリコン／アクリル重合体よりなるブロック共重合体粉末など）などのシリコン系化合物；フッ素化炭化水素オイル、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素化合物；ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなどの
- 10 ポリアルキレンオキサイド類；エステル油；超高分子量ポリエチレン微粉末などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を使用することができる。

本発明の重合体組成物に滑剤（g）を含有させる場合は、滑剤（g）の含有量が下記の数式⑤を満足することが好ましい。

15
$$Wg / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.3 \quad \text{⑤}$$

[式中、Wa、WbおよびWcは前記と同じであり、Wgは架橋前重合体組成物に含まれる滑剤（g）の質量を示す。]

- ブロック共重合体（a）、オレフィン系共重合体（b）および軟化剤（c）の合計含有量に対する滑剤（g）の含有量の比（質量比）、すな
- 20 わち $Wg / (Wa + Wb + Wc)$ の値が0.3を超えると、重合体組成物およびそれからなる成形品の力学的強度が損なわれ易い。特に、 $Wg / (Wa + Wb + Wc)$ の値が0.1以下であることが好ましい。

- 本発明の重合体組成物は、本発明の主旨を損なわない範囲であれば、必要に応じて、ブロック共重合体（a）およびオレフィン系共重合体（b）
- 25 とは異なる他の熱可塑性重合体や、ゴム補強剤（e）以外の充填剤を含有していてもよい。

他の熱可塑性重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体などのスチレン系樹脂、ブロック共重合体(a)とは異なるスチレン系ブロック共重合体(例えばスチレン系ジブロック共重合体など)、ポリフェニレンオキサイド樹脂などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を含有することができる。

一方、ゴム補強剤(e)以外の充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ藻土などの無機充填剤や、ゴム粉末、木粉などの有機充填剤を挙げることができ、これらの1種または2種以上を含有することができる。

また、本発明の重合体組成物は、必要に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、顔料などをさらに含有していてもよい。

本発明の動的架橋された重合体組成物の調製に当たっては、熱可塑性重合体組成物を製造するために従来から利用されている方法のいずれもが採用できる。例えば、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ブラベンダー、オープンロール、ニーダーなどの混練機を使用して、混練すると共に有機過酸化物(d)による架橋を行うことによって、動的架橋された本発明の重合体組成物を得ることができる。その際の混練温度としては、一般に150~280℃の温度が好ましく採用され、180~240℃の温度がより好ましく採用される。

上記混練に際しては、(1)有機過酸化物(d)を含めて重合体組成物を構成するすべての成分を一括して混練し、混練と同時に動的架橋を行う方法；(2)有機過酸化物(d)以外の成分を予め混練しておき、それに有機過酸化物(d)を添加して更に混練して動的架橋を行う方法；(3)ブロック共重合体(a)、オレフィン系共重合体(b)および有

機過酸化物（d）の3者を混練して混練と同時に動的架橋を行った後に他の成分〔例えば軟化剤（c）、ゴム補強剤（e）、発泡剤（f）、滑剤（g）など〕を加えて更に混練する方法；（4）オレフィン系共重合体（b）と有機過酸化物（d）以外の成分を予め混練しておき、それにオレフィン系共重合体（b）と有機過酸化物（d）を加えて更に混練する方法などのいずれの方法を採用してもよい。

上記（1）～（4）のいずれの方法による場合も、混練する前に被混練成分のそれぞれをそのまま直接混練機に供給せずに、ヘンシェルミキサーやタンブラーなどのような混合機を用いて予めドライブレンドしてから混練機に供給することが好ましい。

本発明の重合体組成物は、例えば押出成形、射出成形、中空成形、圧縮成形、カレンダー成形などの従来公知の方法を用いて、シート、フィルム、管、中空成形品、型成形品、その他の各種成形品に成形することができる。また、二色成形法により他の部材（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ABS樹脂などの高分子材料、金属、木材、布帛など）と複合化することができる。

本発明の重合体組成物は、成形加工性、耐摩耗性、耐傷つき性、耐加水分解性、柔軟性、ゴム弾性、グリップ性、衝撃緩衝性、耐油性、軽量性、力学的強度などの諸特性に優れており、それらの特性を活かして、例えば、履物（各種靴、サンダル、スリッパ、草履など）の底や本体、日用雑貨用包装材、工業資材用包装材、フィルム、シート、マット、ホース、チューブ、電線被覆、ベルト、合成樹脂パレットや家電などのグロメット用途、クリーナーノズル、ローラー、キャスター、足ゴム、冷蔵庫用ガスケットなどの家電部品、コピー機などの紙送りローラーや巻き取りローラーなどの事務機部品、ソファ、チェアシートなどの家具、被覆鋼板や被覆合板などの床材および建材、扉や窓枠用のシーリン

- 5 グ用パッキン、バンパー部品、オープニングトリムなどの自動車内外装部品、各種製品（例えばハサミ、ドライバー、歯ブラシ、スキーストック、ペンなど）用のグリップ材、水中眼鏡、スノーケルなどのスポーツ用品、医療用シリンジのガスケットやカテーテルなどの医療用品、レジャー用品、文房具、玩具などの広範な用途に有効に使用することができる。

- 10 上記した用途のうちでも、本発明の重合体組成物は、その優れた耐摩耗性、耐傷つき性、耐加水分解性、グリップ性、衝撃緩衝性、耐油性などの特性により、靴、サンダル、草履、スリッパなどの各種履物の底用の材料として極めて有用であり、特に靴底用の材料として適している。

本発明の重合体組成物から製造した履物底は、前記した優れた諸特性により、減りにくく、傷がつきにくく、雨水や油によって劣化しにくく、しかもすべりにくく、その上良好な衝撃吸収性やクッション性によって、足（脚）腰に当たるダメージが小さい。

- 15 本発明の重合体組成物を履物底に用いる場合は、履物の製造において従来から採用されている既知の方法によって履物底を形成することができる。例えば、甲皮などの履物の本体部分を射出成形装置の型に配置した状態で本発明の重合体組成物を射出成形して、成形と同時に重合体組成物よりなる底を本体部分に接合させてもよいし、本発明の重合体組成物を用いて履物底を予め製造しておいてそれを履物本体の底部分に接着剤などを用いて接着してもよいし、履物全体を本発明の重合体組成物を用いて射出成形などにより一体に成形してもよい。
- 20

実施例

- 25 以下に実施例などにより本発明について具体的に説明するが、本発明は以下の例により何ら限定されるものではない。

以下の例において、重合体組成物における分散粒子径、重合体組成物の成形性、耐傷つき性、耐摩耗性、ゴム弾性（永久伸び）、柔軟性（硬度）、引張強度、引裂強度、耐加水分解性、グリップ性、衝撃緩衝性、耐油性、軽量性および発泡倍率の測定または評価は、以下の方法によって行った。

（i）重合体組成物における分散粒子径：

以下の例で得られた重合体組成物を用いて作製した厚さ2 mmの射出成形シートを液体窒素で冷却した後、破断させ、その破断面をシクロヘキサンの5分間エッチングし、乾燥し、イオンスパッタリングした後、走査型電子顕微鏡（日本電子データム株式会社製「JSM-T100」）で観察することによって、オレフィン系共重合体からなるマトリックス相中にブロック共重合体からなる相が粒子状で分散している状態を確認し、さらにエッチングによってブロック共重合体を溶解除去し、ブロック共重合体の溶解除去によって形成された空孔約1000個について長径を測定し、その平均値を採って分散粒子径とした。

（ii）成形性：

以下の例で得られた重合体組成物を用いて、JIS K 7210に準じて、230℃、5 kg荷重におけるMFR（メルトフローレート）を測定して、成形性の指標とした。

（iii）耐傷つき性（木綿による往復摺動試験）：

以下の例で得られた重合体組成物を用いて射出成形により50 mm×100 mm×2 mmサイズのシート状試験片を作製し、該試験片上を、荷重を加えた木綿製の布面で往復140 mmの長さにわたって、10分間往復摺動させる（1秒で1往復の割合）。この試験を荷重を変えて行い、傷がついた時の荷重を測定して、耐傷つき性の指標とした。傷つき荷重の値が高いほど耐傷つき性が優れている。

(iv) 耐摩耗性 (摩耗量) :

実施例 1 ~ 18 および比較例 1 ~ 7 では、これらの例で得られた重合体組成物を使用して射出成形により作製した厚さ 2 mm の円板状試験片を用いて、J I S K 6264 に準じてテーバー摩耗量を測定して、
5 耐摩耗性の指標とした。この試験を行うに当たっては、摩耗輪として、J I S 規格にいう H 22 に相当するものを使用した。

また、実施例 19 ~ 22、比較例 8 ~ 10 および参考例 1 では、これらの例で得られた重合体組成物を使用して射出成形により作製した直径 63.5 mm、厚さ 12.7 mm、中心孔 12.7 mm のリング状試験片
10 片を用いて、J I S K 6264 に準じてアクロン摩耗量を測定して、耐摩耗性の指標とした。この試験を行うに当たっては、摩耗輪として、J I S 規格にいう 40 P に相当するものを使用した。

(v) ゴム弾性 (永久伸び) :

以下の例で得られた重合体組成物を用いて射出成形により厚さ 2 mm
15 のシートを作製し、それからダンベル状 1 号試験片を打ち抜き、J I S K 6262 に準じて 100 % 伸長後の永久伸びを測定して、ゴム弾性の指標とした。永久伸びが低いほどゴム弾性に優れている。

(vi) 柔軟性 (硬度) :

以下の例で得られた重合体組成物を用いて射出成形により 110 mm
20 × 110 mm × 2 mm のシート状試験片を作製し、J I S K 6253 に準じて、タイプ A デュロメータで硬度を測定して、柔軟性の指標とした。

(vii) 引張強度 :

以下の例で得られた重合体組成物を用いて射出成形により厚さ 2 mm
25 のシートを作製し、それからダンベル状 5 号試験片を打ち抜き、J I S K 6251 に準じて引張り試験を行い、破断時の強度を測定して引

張強度とした。

(viii) 引裂強度：

以下の例で得られた重合体組成物を用いて射出成形により厚さ 2 mm のシートを作製し、それから切込み無しのアングル形状試験片を打ち抜き、J I S K 6 2 5 2 に準じて引裂き試験を行い、引裂き強度を測定した。

(xi) 耐加水分解性：

以下の例で得られた重合体組成物を用いて射出成形により厚さ 2 mm のシートを作製し、それからダンベル状 5 号試験片を打ち抜いて、温度 7 0 °C、湿度 9 5 % R H の条件下に耐湿熱試験を 6 週間行い、耐湿熱試験前の試験片の破断強度に対する耐湿熱試験後の試験片の破断強度の保持率を求めて、耐加水分解性の指標とした。

(x) グリップ性：

以下の例で得られた重合体組成物を用いて射出成形により厚さ 2 mm の試験片を作製し、摩擦試験機(新東科学製「トライボギア 1 4 0 R」)を使用して、荷重 5 0 g、引張速度 7 5 mm/分の条件で動摩擦係数を測定して、動摩擦係数が 0. 8 0 以上の場合をグリップ性が良好である (○) とし、動摩擦係数が 0. 8 0 未満の場合をグリップ性が不良である (×) として評価した。

(xi) 衝撃緩衝性：

以下の例で得られた重合体組成物を用いて射出成形により、直径 5 0 mm、厚さ 2 mm の円板状の試験片を作製し、試験片の中央に 1 g の鉄球を高さ 1 0 c m の位置から落下させ、鉄球の跳ね返り高さが 2 c m 未満の場合を衝撃緩衝性が良好である (○) とし、跳ね返り高さが 2 c m 以上である場合を衝撃緩衝性が不良である (×) として評価した。

(xii) 耐油性：

- 以下の例で得られた重合体組成物を用いて射出成形により厚さ 2 mm のシートを作製し、それからダンベル状 5 号試験片を打ち抜き、J I S K 6 2 5 8 に準じて J I S 3 号油を用いて温度 2 5 °C で 7 日間耐油性試験を行い、耐油性試験前後の体積変化率を測定し、体積変化率が 2 0 % 未満の場合を耐油性が良好である (○) とし、体積変化率が 2 0 % 以上の場合を耐油性が不良である (×) として評価した。

(xiii) 軽量性 :

- 以下の例で得られた重合体組成物を用いて射出成形により 3 0 mm × 3 0 mm × 2 mm のシート状試験片を作製して、その比重を J I S K 7 1 1 2 に準じた水中置換法で測定し、比重が 1. 0 未満の場合を軽量性に優れる (○) とし、比重が 1. 0 以上の場合を軽量性に欠ける (×) として評価した。

(xiv) 発泡倍率 :

- 以下の例で得られた重合体組成物を用いて射出成形により 3 0 mm × 3 0 mm × 2 mm の試験片 (発泡体) を作製し、その試験片の比重を発泡前の重合体組成物の比重で割った値を発泡倍率とした。

また、以下の例で用いた各成分の内容と略号は次のとおりである。

○ブロック共重合体 :

- ・ a-1 : セプトン 4 0 5 5 (商品名) (株式会社クラレ製) [ポリスチレン-ブタジエン・イソプレン共重合体-ポリスチレンよりなるトリブロック共重合体の水素添加物 (S E E P S)]
- ・ a-2 : セプトン 4 0 3 3 (商品名) (株式会社クラレ製) [ポリスチレン-ブタジエン・イソプレン共重合体-ポリスチレンよりなるトリブロック共重合体の水素添加物 (S E E P S)]

25 ○オレフィン系共重合体 :

- ・ b-1 : エンゲージ 8 4 0 2 (商品名) (デュポン・ダウエラストマー

- L. L. C 製) (密度 0.90 g/cm^3)
- ・ b-2 : エンゲージ 8401 (商品名) (デュポン・ダウエラストマー
L. L. C 製) (密度 0.89 g/cm^3)
- ・ b-3 : エンゲージ 8400 (商品名) (デュポン・ダウエラストマー
5 L. L. C 製) (密度 0.87 g/cm^3)
- ・ b-4 : エンゲージ 8480 (商品名) (デュポン・ダウエラストマー
L. L. C 製) (密度 0.90 g/cm^3)
- ・ b-5 : アフィニティー HF1030 (デュポン・ダウエラストマー
L. L. C 製) (密度 0.94 g/cm^3)
- 10 ○軟化剤 :
- ・ c-1 : ダイアナプロセス PW-380 (商品名) (出光石油化学株式
会社製) (パラフィン系プロセスオイル)
- 有機過酸化物 :
- ・ d-1 : パーヘキシン 25B-40 (商品名) (日本油脂株式会社製)
- 15 ○ゴム補強剤 :
- ・ e-1 : ショウブラック N330 (商品名) (昭和キャボット株式
会社製) (HFAカーボン)
- 発泡剤 :
- ・ f-1 : ファインブロー BX-037 (商品名) (三菱化学株式会
20 社製) (アゾジカルボン酸アミド含有マスターバッチ)
- 滑剤 :
- ・ g-1 : KF-96-300CS (商品名) (信越化学株式会社製)
(シリコンオイル)
- 《実施例 1~18 および 比較例 1~7》
- 25 (1) 下記の表 1~6 に示す配合に従って、各成分をミキサーを使用
して一括して混合し、それにより得られた混合物を二軸押出機 (東芝機

械株式会社製「TEM-35B」)に供給して230℃で約5分間混練した後、ストランド状に押し出し、切断して、ペレット状の重合体組成物を調製した。なお、有機過酸化物を配合した実施例1~18、比較例1~3および比較例5では、混練時に動的架橋を同時に行った。

5 これにより得られた重合体組成物の成形性(MFR)を上記した方法で測定したところ、下記の表1~6に示すとおりであった。

(2) 上記(1)で得られたペレット状の重合体組成物を用いて、射出成形機(東芝機械株式会社製「IS-55EPN」)を使用して、シリンドー温度230℃、金型温度50℃の条件下に所定の成形品を作製した。なお、成形品を容易に離型させるためにシリコン系離型剤を使用した。得られた成形品を用いて重合体組成物における分散粒子径、耐傷つき性、耐摩耗性、ゴム弾性(永久伸び)、柔軟性(硬度)、引張強度および引裂強度を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表1~6に示すとおりであった。

10

15

20

25

[表 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
【重合体組成物(質量部)】				
・ブロック共重合体:				
a-1	25			25
a-2		25	25	
・オレフィン系共重合体:				
b-1(密度: 0.90g/cm ³)	65	65		
b-3(密度: 0.87g/cm ³)				
b-4(密度: 0.90g/cm ³)			65	65
・軟化剤(c-1)	10	10	10	10
・有機過酸化物(d-1)	0.3	0.3	0.3	0.3
・架橋助剤 ¹⁾	0.2	0.2	0.2	0.2
【構造及び物性】				
分散粒子の長径(μm)	0.3	0.7	2.2	0.3
成形性(MFR)(g/10分)	12	40	7.3	1.2
耐傷つき性(荷重)(MPa)	0.098	0.098	0.049	0.098
耐摩耗性(摩耗量)(cm ³)	0.035	0.048	0.013	0.007
ゴム弾性(永久伸び)(%)	14	12	10	17
柔軟性(硬度)	81	81	80	82
引張強度(MPa)	31.9	28.2	27.1	30.5
引裂強度(N/mm)	54.7	50.9	57.4	57.7

1) タイクM-60(商品名)(日本化成株式会社製)(トリアリルイソシアヌレート)

[表 2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
【重合体組成物(質量部)】				
・ブロック共重合体:				
a-1	60	30	25	25
a-2				
・オレフィン系共重合体:				
b-1(密度: 0.90g/cm ³)	30	40		65
b-3(密度: 0.87g/cm ³)			65	
b-4(密度: 0.90g/cm ³)				
・軟化剤(c-1)	10	30	10	10
・有機過酸化物(d-1)	0.3	0.3	0.3	—
・架橋助剤 ¹⁾	0.2	0.2	0.2	—
【構造及び物性】				
分散粒子の長径(μm)	35	27	1.5	1.1
成形性(MFR)(g/10分)	0.0	15	28	17
耐傷つき性(荷重)(MPa)	0.025	0.010	0.010	0.049
耐摩耗性(摩耗量)(cm ³)	0.205	0.203	0.250	0.097
ゴム弾性(永久伸び)(%)	7	5	10	12
柔軟性(硬度)	63	60	69	81
引張強度(MPa)	17.1	11.7	13.4	32.6
引裂強度(N/mm)	35.3	29.8	30.1	62.0

1) タイクM-60(商品名)(日本化成株式会社製)(トリアリルイソシアヌレート)

[表 3]

	実施例 5	比較例 5	比較例 6
【重合体組成物(質量部)】			
・ブロック共重合体：			
a - 1	40	40	40
a - 2			
・オレフィン系共重合体：			
b - 1 (密度 : 0.90g/cm ³)	45		45
b - 2 (密度 : 0.89g/cm ³)			
b - 5 (密度 : 0.94g/cm ³)		45	
・軟化剤 (c - 1)	15	15	15
・有機過酸化物 (d - 1)	0.3	0.3	—
・架橋助剤 ¹⁾	0.2	0.2	—
【構造及び物性】			
分散粒子の長径(μm)	1.6	0.8	5.7
成形性(MFR)(g/10分)	4.8	0.4	5.2
耐傷つき性(荷重)(MPa)	0.049	0.049	0.025
耐摩耗性(摩耗量)(cm ³)	0.069	0.062	0.105
ゴム弾性(永久伸び)(%)	10	30	6
柔軟性(硬度)	70	94	71
引張強度(MPa)	24.5	28.9	24.1
引裂強度(N/mm)	52.1	58.8	57.6

1) タイクM-60(商品名)(日本化成株式会社製)(トリアリルイソシアヌレート)

[表 4]

	実施例 6	比較例 7	実施例 7	実施例 8
【重合体組成物(質量部)】				
・ブロック共重合体:				
a-1	40	40	35	
a-2				40
・オレフィン系共重合体:				
b-1 (密度: 0.90g/cm ³)	35	35		60
b-2 (密度: 0.89g/cm ³)			50	
b-5 (密度: 0.94g/cm ³)				
・軟化剤 (c-1)	25	25	15	
・有機過酸化物 (d-1)	0.3	—	0.3	0.3
・架橋助剤 ¹⁾	0.2	—	0.2	0.2
【構造及び物性】				
分散粒子の長径(μm)	4.3	4.1	1.2	1.5
成形性(MFR)(g/10分)	6.1	8.2	8.2	0.1
耐傷つき性(荷重)(MPa)	0.025	0.025	0.049	0.098
耐摩耗性(摩耗量)(cm ³)	0.080	0.172	0.059	0.003
ゴム弾性(永久伸び)(%)	6	5	11	15
柔軟性(硬度)	60	60	63	83
引張強度(MPa)	20.3	22.2	28.5	29.3
引裂強度(N/mm)	32.9	35.7	47.5	55.0

1) タイク M-60 (商品名)(日本化成株式会社製)(トリアリルイソシアヌレート)

[表 5]

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
【重合体組成物(質量部)】					
・ブロック共重合体: a-1	25	25	25	40	40
・オレフィン系共重合体: b-1 (密度: 0.90g/cm ³)	65	65	65	45	35
・軟化剤 (c-1)	10	10	10	15	25
・有機過酸化物 (d-1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
・架橋助剤 ¹⁾	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
・滑剤 (g-1)	0.5	1	2	1	1
【構造及び物性】					
分散粒子の長径(μm)	0.3	0.5	0.5	1.8	3.9
成形性(MFR)(g/10分)	14	15	15	7.1	7.5
耐傷つき性(荷重)(MPa)	>0.098 ²⁾	>0.098 ²⁾	>0.098 ²⁾	0.098	0.025
耐摩耗性(摩耗量)(cm ³)	0.025	0.013	0.005	0.029	0.038
ゴム弾性(永久伸び)(%)	15	14	13	9	6
柔軟性(硬度)	81	80	79	70	60
引張強度(MPa)	32.7	32.2	16.8	21.6	20.5
引裂強度(N/mm)	54.5	52.7	31.9	46.6	34.4

1) タイクM-60(商品名)(日本化成株式会社製)(トリアリルイソシアヌレート)

2) 荷重0.098MPaにおいても傷つきが認められなかった。

[表 6]

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
【重合体組成物(質量部)】					
・ブロック共重合体： a-1	25	25	25	40	40
・オレフィン系共重合体： b-1(密度：0.90g/cm ³)	65	65	65	45	35
・軟化剤(c-1)	10	10	10	15	25
・有機過酸化物(d-1)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
・架橋助剤 ¹⁾	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
・ゴム補強剤(e-1)	10	20	30	20	20
【構造及び物性】					
成形性(MFR)(g/10分)	4.5	3.2	0.02	0.8	1.3
耐傷つき性(荷重)(MPa)	0.098	0.098	>0.098 ²⁾	0.049	0.025
耐摩耗性(摩耗量)(cm ³)	0.033	0.015	0.005	0.039	0.098
ゴム弾性(永久伸び)(%)	14	16	17	11	11
柔軟性(硬度)	83	87	91	74	65
引張強度(MPa)	32.0	30.4	34.3	28.8	20.9
引裂強度(N/mm)	55.6	60.8	63.1	59.1	44.9

1) タイクM-60(商品名)(日本化成株式会社製)(トリアリルイソシアヌレート)

2) 荷重0.098MPaにおいても傷つきが認められなかった。

上記の表1～表6の結果に見るように、ブロック共重合体(a-1またはa-2)と共に、密度が0.88～0.92g/cm³の範囲にあるオレフィン系共重合体(b-1、b-2またはb-4)を上記の数式①を満足する量で含有し、且つ場合により更に軟化剤(c-1)、ゴム補強剤(e-1)または滑剤(g-1)をそれぞれ上記の数式②、④または⑤を満足する量で含有する重合体組成物を、上記の数式③を満足する量の有機過酸化物(d-1)によって動的架橋してなる実施例1～18

の重合体組成物およびそれからなる成形品は、成形性、耐傷つき性および耐摩耗性に優れ、しかもゴム弾性、柔軟性および力学的強度をバランス良く備えていることがわかる。

5 それに対して、比較例 1 の重合体組成物は、ブロック共重合体 (a-1) の配合量に対するオレフィン系共重合体 (b-1) の配合量の比 (質量比) が 0.50 であって、上記の数式①を満たしていないことにより、MFR 値が小さく (ゼロであり)、成形性に劣り、しかも耐傷つき性および耐摩耗性にも劣っている。

10 また、比較例 2 の重合体組成物は軟化剤 (c-1) の配合量が上記の数式②を満たしていない (過剰である) ことにより、さらに比較例 3 の重合体組成物はオレフィン系共重合体 (b-3) の密度が 0.87 g/cm^3 であって本発明の要件を満たしていないことにより、いずれも、耐傷つき性、耐摩耗性および力学的強度に劣っている。

15 比較例 4 の重合体組成物は、有機過酸化物による動的架橋がなされていないことにより、耐摩耗性および耐傷つき性に劣っている。

比較例 5 の重合体組成物は、オレフィン系共重合体 (b-5) の密度が 0.94 g/cm^3 であって本発明の要件を満たしていないことにより、永久伸びが極めて大きく、柔軟性およびゴム弾性に劣っている。

20 比較例 6 および比較例 7 の重合体組成物は、有機過酸化物による動的架橋がなされていないことにより、いずれも、耐傷つき性および耐摩耗性に劣っている。

《実施例 19～21 および比較例 8～10》

(1) 下記の表 7 又は表 8 に示す配合に従って、各成分をミキサーを使用して一括して混合し、それにより得られた混合物を二軸押出機 (東芝機械株式会社製「TEM-35B」) に供給して 230°C で約 5 分間
25 混練した後、ストランド状に押し出し、切断して、ペレット状の重合体

組成物を調製した。なお、有機過酸化物を配合した実施例 19～21 および比較例 8～9 では、混練時に動的架橋を同時に行った。

これにより得られた重合体組成物の成形性 (MFR) を上記した方法で測定して、その結果を表 7 および表 8 に記載した。

- 5 (2) 上記 (1) で得られたペレット状の重合体組成物を用いて、射出成形機 (東芝機械株式会社製「IS-55EPN」) を使用して、シリンダー温度 230℃、金型温度 50℃の条件下に所定の成形品を作製した。なお、成形品を容易に離型させるためにシリコン系離型剤を使用した。得られた成形品を用いて重合体組成物における分散粒子径、耐摩
10 耗性、耐加水分解性、グリップ性、衝撃緩衝性、耐油性、柔軟性 (硬度)、力学的強度 (引張強度) および柔軟性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表 7 および表 8 に示すとおりであった。

《実施例 22》

- (1) 下記の表 7 に示す配合に従って、発泡剤 (f-1) 以外の成分
15 をミキサーを使用して一括して混合し、それにより得られた混合物を二軸押出機 (東芝機械株式会社製「TEM-35B」) に供給して 230℃で約 5 分間混練した後、ストランド状に押し出し、切断して、非発泡状態の重合体組成物のペレットを調製した。なお、この実施例 22 では混練時に動的架橋を同時に行った。

- 20 (2) 上記 (1) で得られたペレット状の重合体組成物および発泡剤 (f-1) を用いて、射出成形機 (神戸製鋼所製) を使用して、シリンダー温度 200℃、金型温度 50℃の条件下に所定の成形品を作製し、耐摩耗性、耐加水分解性および発泡倍率を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表 7 に示すとおりであった。

25 《参考例 1》

ポリウレタンエラストマー (株式会社クラレ製「クラミロン U119

- 0」) を単独で使用して、シリンダー温度 200℃、金型温度 50℃の条件下に所定の成形品を作製し、成形性、耐摩耗性、耐加水分解性、グリップ性、衝撃緩衝性、耐油性、柔軟性（硬度）、力学的強度（引張強度）および軽量性を実施例 19～21 の（2）におけるのと同様の方法
- 5 で測定または評価したところ、下記の表 8 に示すとおりであった。

[表 7]

	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22
【重合体組成物(質量部)】				
・ブロック共重合体: a-2	25	40	35	25
・オレフィン系共重合体: b-1(密度: 0.90g/cm ³)	65	45		65
b-2(密度: 0.89g/cm ³)			50	
・軟化剤(c-1)	10	15	15	10
・有機過酸化物(d-1)	0.3	0.3	0.3	0.3
・架橋助剤 ¹⁾	0.2	0.2	0.2	0.2
・発泡剤(f-1)	—	—	—	1
【構造及び物性】				
発泡倍率(%)	非発泡	非発泡	非発泡	1.52
分散粒子の長径(μm)	0.3	1.8	1.6	— ²⁾
成形性(MFR)(g/10分)	12	10	15	— ²⁾
耐摩耗性(摩耗量)(cm ³)	0.025	0.047	0.055	0.037
耐加水分解性(%)	≥97	≥97	≥97	≥97
グリップ性	○	○	○	— ²⁾
衝撃緩衝性	○	○	○	— ²⁾
耐油性	○	○	○	— ²⁾
柔軟性(硬度)	81	70	62	— ²⁾
引張強度(MPa)	31.9	22.7	24.2	— ²⁾
軽量性 (比重)	○ (0.90)	○ (0.90)	○ (0.90)	○ (0.59)

1) タイグ M-60(商品名)(日本化成株式会社製)(トリアリルイソシアヌレート)

2) 測定せず。

[表 8]

	比較例 8	比較例 9	比較例 1 0	参考例 1	
【重合体組成物(質量部)】				ポリリテン エラストマー	
・ブロック共重合体： a - 2	60	30	25		
・オレフィン系共重合体： b - 1 (密度：0.90g/cm ³)	30	40	65		
b - 2 (密度：0.89g/cm ³)					
・軟化剤 (c - 1)	10	30	10		
・有機過酸化物 (d - 1)	0.3	0.3	—		
・架橋助剤 ¹⁾	0.2	0.2	—		
・発泡剤 (f - 1)	—	—	—		
【構造及び物性】					
発泡倍率 (%)	非発泡	非発泡	非発泡	非発泡	
分散粒子の長径 (μm)	35	27	1.1	—	
成形性(MFR)(g/10分)	1.5	58	18	測定不能	
耐摩耗性(摩耗量)(cm ³)	0.133	0.150	0.077	0.017	
耐加水分解性 (%)	≥97	≥97	≥97	20	
グリップ性	○	○	○	○	
衝撃緩衝性	○	○	○	○	
耐油性	×	×	○	○	
柔軟性(硬度)	71	60	83	90	
引張強度(MPa)	15.0	10.6	33.3	51.0	
軽量性 (比重)	○ (0.91)	○ (0.90)	○ (0.90)	×	× (1.20)

1) タイク M-60 (商品名)(日本化成株式会社製)(トリアリルイソシアヌレート)

上記の表 7 の結果に見るように、ブロック共重合体 (a-2) と共に、密度が 0.88~0.92 g/cm³ の範囲にあるオレフィン系共重合体 (b-1 または b-2) を上記の数式①を満足する量で含有し、更に

軟化剤 (c-1) を上記の数式②を満足する量で含有する重合体組成物を、上記の数式③を満足する量の有機過酸化物 (d-1) によって動的架橋してなる実施例 19~21 の重合体組成物およびそれからなる成形品は、成形性、耐摩耗性、耐加水分解性、グリップ性、衝撃緩衝性、耐油性、力学的強度、柔軟性および軽量性に優れている。

また、ブロック共重合体 (a-2) と共に、密度が $0.88 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあるオレフィン系共重合体 (b-1) を上記の数式①を満足する量で含有し、軟化剤 (c-1) を上記の数式②を満足する量で含有し、さらに発泡剤を含有する重合体組成物を、上記の数式③を満足する量の有機過酸化物 (d-1) によって動的架橋してなる実施例 22 の重合体組成物から得られた発泡体は、耐摩耗性および耐加水分解性に優れている。

それに対して、比較例 8 の重合体組成物は、ブロック共重合体 (a-2) の配合量に対するオレフィン系共重合体 (b-1) の配合量の比 (質量比) が 0.50 であって、上記の数式①を満たしていないことにより、成形性に劣り、しかも耐摩耗性および耐油性に劣っている。

また、比較例 9 の重合体組成物は軟化剤 (c-1) の配合量が上記の数式②を満足していない (過剰である) ことにより、耐摩耗性および耐油性に劣っている。

比較例 10 の重合体組成物は、有機過酸化物による動的架橋がなされていないことにより、耐摩耗性に劣っている。

産業上の利用可能性

本発明の重合体組成物は、成形加工性、耐摩耗性、耐傷つき性、耐加水分解性、柔軟性、ゴム弾性、グリップ性、衝撃緩衝性、耐油性、軽量性、力学的強度などの諸特性に優れていて、それらの特性をバランス良

く備えている。そのため、本発明の重合体組成物はそのような優れた特性を活かして、広範囲の分野に有効に使用することができる。

特に、本発明の重合体組成物は、その優れた耐摩耗性、耐傷つき性、耐加水分解性、グリップ性、衝撃緩衝性、耐油性などの特性により、靴、サンダル、草履、スリッパなどの各種履物の底用の材料、特に靴底用材料として適している。本発明の重合体組成物から製造した履物底は、前記した優れた諸特性により、減りにくく、傷がつきにくく、雨水や油によって劣化しにくく、すべりにくく、その上良好な衝撃吸収性及びクッション性を有して足（脚）腰に当たるダメージが小さい。

5
10

請 求 の 範 囲

1. ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック A を 2 個以上および共役ジエンからなる水添又は非水添の重合体ブロック B を 1 個以上有するブロック共重合体 (a)、エチレンと炭素数 4 ~ 12 の α -オレフィンとを共重合してなる密度 0.88 ~ 0.92 g/cm³ のオレフィン系共重合体 (b)、軟化剤 (c)、並びに有機過酸化物 (d) を、下記の数式①~③を満足する量で含有する架橋性の重合体組成物を動的架橋してなることを特徴とする重合体組成物。

$$0.66 \leq W_b / W_a \leq 4 \quad \text{①}$$

$$0 \leq W_c / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.25 \quad \text{②}$$

$$0.001 \leq W_d / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.01 \quad \text{③}$$

- [式中、 W_a 、 W_b 、 W_c および W_d は、動的架橋する前の重合体組成物に含まれるブロック共重合体 (a)、オレフィン系共重合体 (b)、軟化剤 (c) および有機過酸化物 (d) の各成分の含有量 (質量) を示す。]

2. オレフィン系共重合体 (b) からなるマトリックス相中に、ブロック共重合体 (a) の粒子が分散した海島型の相構造を有する請求の範囲第 1 項に記載の重合体組成物。

3. さらに、ゴム補強剤 (e) を下記の数式④を満足する量で含有する請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の重合体組成物。

$$W_e / (W_a + W_b + W_c) \leq 0.3 \quad \text{④}$$

- [式中、 W_a 、 W_b 、 W_c および W_e は、動的架橋する前の重合体組成物に含まれるブロック共重合体 (a)、オレフィン系共重合体 (b)、軟化剤 (c) およびゴム補強剤 (e) の各成分の含有量 (質量) を示す。]

4. さらに、発泡剤 (f) を含有する請求の範囲第 1 ~ 3 項のいずれ

か 1 項に記載の重合体組成物。

5. さらに、滑剤 (g) を下記の数式⑤を満足する量で含有する請求の範囲第 1 ～ 4 項のいずれか 1 項に記載の重合体組成物。

$$Wg / (Wa + Wb + Wc) \leq 0.3 \quad \text{⑤}$$

5 [式中、Wa、Wb、Wc および Wg は、動的架橋する前の重合体組成物に含まれるブロック共重合体 (a)、オレフィン系共重合体 (b)、軟化剤 (c) および滑剤 (g) の各成分の含有量 (質量) を示す。]

6. 履物底用である請求の範囲第 1 ～ 4 項のいずれか 1 項に記載の重合体組成物。

10 7. 請求の範囲第 1 ～ 4 項および第 6 項のいずれか 1 項に記載の重合体組成物を用いてなる履物底。